

least-squares process (Pawley, 1966). The method has been described by Pawley (1964) whose equation (1) uses the term  $\mathbf{T} + \mathbf{V}_x \omega \mathbf{V}_x$  in the anisotropic temperature factor exponential. To generalize to include  $\mathbf{S}$  one needs to replace this by the present equation (5), and the extra partial differentials needed are straightforward. In searching for the effects of  $\mathbf{S}$  this method is clearly superior to the analysis of individual atomic anisotropic temperature factors obtained by the usual process.

To calculate  $\mathbf{T}$ ,  $\omega$  and  $\mathbf{S}$  from a lattice dynamical model requires the description of the atoms of a molecule in a suitable coordinate system. The inertia axes are the obvious choice, and it is hoped that published results of  $\mathbf{T}$ ,  $\omega$  and  $\mathbf{S}$  will be in this coordinate system. Schomaker & Trueblood suggest transformation to coordinates where the average motion corresponds to six independent simple motions, but in view of the multitude of vibrational modes present this transformation cannot be regarded as physically meaningful or useful.

Finally let us investigate the symmetry properties of  $\mathbf{S}$ . In discussing the transformation properties of equation (5) it was tacitly assumed that we were dealing with proper rotations. The symmetry restrictions imposed on  $\mathbf{T}$ ,  $\omega$  and  $\mathbf{S}$  by proper rotations are identical and well known. Schomaker & Trueblood give all the

restrictions imposed also by improper rotations, so one example here will suffice. Consider a crystal whose molecules lie on a plane of symmetry perpendicular to  $z$ . Then if (1) is an eigenvector, then so is

$$\sqrt{2} (u_1, u_2, -u_3, iv_1, iv_2, -iv_3, \\ -\theta_1, -\theta_2, \theta_3, -i\varphi_1, -i\varphi_2, i\varphi_3).$$

Here the infinitesimal rotations  $\theta$  and  $\varphi$  transform as the small displacements  $\mathbf{u}$  and  $\mathbf{v}$  except for a sign change. Equation (4) then shows that of  $\mathbf{S}$  only  $S_{13}$ ,  $S_{23}$ ,  $S_{31}$ ,  $S_{32}$  are non-zero, exactly those components which are zero in  $\mathbf{T}$  and  $\omega$ . Thus for any symmetry we can obtain the restrictions on  $\mathbf{T}$ ,  $\omega$  and  $\mathbf{S}$  simply by writing down the components of symmetry related eigenvectors and performing the summations of equation (4). The rules soon become obvious and the results agree with the tabulation of Schomaker & Trueblood.

#### References

- COCHRAN, W. & PAWLEY, G. S. (1964). *Proc. Roy. Soc. A* **280**, 1.  
 PAWLEY, G. S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 457.  
 PAWLEY, G. S. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 631.  
 PAWLEY, G. S. (1967). *Phys. Stat. Sol.* **20**, 347.  
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.

*Acta Cryst.* (1968). **B24**, 486

## Caractères Structuraux des Diacides Aliphatiques Saturés à Nombre Impair de Carbones, $\text{COOH}[\text{CH}_2]_{2n+1}\text{COOH}$

PAR JACQUES HOUSTY

*Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence (33), France*

(Reçu le 21 juillet 1967)

The structure of the  $\alpha$  form of brassylic acid,  $\text{COOH}[\text{CH}_2]_{11}\text{COOH}$ , has been determined. Comparison between structures of four dicarboxylic acids ( $\alpha$  forms) with odd numbers of carbon atoms shows the constancy of molecular configuration, in particular of the carboxylic groups and hydrogen bonds, and the characteristic form of the molecular assemblage.

### Introduction

Les diacides impairs, à partir de l'acide glutarique sont connus sous deux formes:  $\alpha$  ( $P2_1/c$ ) et  $\beta$  ( $C2/c$ ). La forme  $\alpha$  est stable à basse température (Dupré La Tour, 1932).

L'acide brassylique  $\alpha$  ( $C_{13}$ ) est le dernier corps de la série des dioïques à nombre impair de carbones dont nous avons pu obtenir des cristaux et déterminer la structure.

Nous avons déjà montré pour les acides pimélique ( $C_7$ ), azélaïque ( $C_9$ ) et undécanedioïque ( $C_{11}$ ) que la molécule est allongée suivant l'axe  $Oz$  et que la valeur du paramètre  $c$  de la maille monoclinique est directement liée à la longueur de la chaîne carbonée. En étendant ces remarques à l'acide brassylique et par analyse directe des projections de la fonction de Patterson nous avons pu déterminer cette structure. Nous nous bornons dans une première partie à donner les résultats cristallographiques, après l'affinement ( $R=0,088$ ).

Dans la deuxième partie de ce travail nous analyserons les résultats concernant la série des diacides impairs (forme  $\alpha$ ).

### 1. Structure cristalline de l'acide brassylique $\alpha$ , COOH(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>COOH

Nous avons obtenu de bons cristaux par évaporation à température constante (40°C) d'une solution d'acide brassylique dans un mélange d'acides formique et acétique.

#### Maille et groupe spatial

$$\begin{aligned} a &= 5,588 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ b &= 9,502 \pm 0,005 \\ c &= 37,55 \pm 0,02 \\ \beta &= 135^\circ 10' \end{aligned}$$

Groupe spatial:  $P2_1/c$  avec 4 molécules par maille

Densité observée: 1,16

Densité calculée: 1,156

Les différents Tableaux donnent les valeurs de paramètres de positions et d'agitation thermique ainsi que les distances et les angles interatomiques (voir Tableaux 1-3).

Tableau 1. Positions atomiques et écart type

	$x/a$	$\sigma/a$	$y/b$	$\sigma/b$	$z/c$	$\sigma/c$
C(1)	0,4602 ± 0,0012		0,0769 ± 0,0007		0,0432 ± 0,0002	
C(2)	0,4355 ± 0,0013		0,1485 ± 0,0006		0,0761 ± 0,0002	
C(3)	0,5433 ± 0,0012		0,0579 ± 0,0006		0,1196 ± 0,0002	
C(4)	0,5263 ± 0,0012		0,1440 ± 0,0007		0,1519 ± 0,0001	
C(5)	0,5700 ± 0,0013		0,0555 ± 0,0007		0,1902 ± 0,0002	
C(6)	0,5632 ± 0,0013		0,1434 ± 0,0008		0,2230 ± 0,0002	
C(7)	0,5840 ± 0,0012		0,0549 ± 0,0007		0,2592 ± 0,0002	

Tableau 1 (suite)

	$x/a$	$\sigma/a$	$y/b$	$\sigma/b$	$z/c$	$\sigma/c$
C(8)	0,5818 ± 0,0012		0,1443 ± 0,0007		0,2930 ± 0,0002	
C(9)	0,5947 ± 0,0012		0,0569 ± 0,0008		0,3284 ± 0,0002	
C(10)	0,5994 ± 0,0012		0,1473 ± 0,0009		0,3623 ± 0,0002	
C(11)	0,5880 ± 0,0013		0,0632 ± 0,0009		0,3954 ± 0,0002	
C(12)	0,6028 ± 0,0011		0,1564 ± 0,0006		0,4296 ± 0,0002	
C(13)	0,5645 ± 0,0010		0,0848 ± 0,0008		0,4611 ± 0,0002	
O(1)	0,2451 ± 0,0010		0,1033 ± 0,0006		-0,0028 ± 0,0001	
O(2)	0,6964 ± 0,0010		-0,0100 ± 0,0005		0,0630 ± 0,0001	
O(3)	0,4948 ± 0,0011		-0,0395 ± 0,0006		0,4563 ± 0,0001	
O(4)	0,5979 ± 0,0011		0,1684 ± 0,0006		0,4912 ± 0,0001	
H(21)	0,610		0,210		0,095	
H(22)	0,190		0,150		0,055	
H(31)	0,780		0,450		0,140	
H(32)	0,390		-0,010		0,105	
H(41)	0,720		0,200		0,175	
H(42)	0,310		0,170		0,130	
H(51)	0,790		0,030		0,210	
H(52)	0,370		-0,010		0,170	
H(61)	0,760		0,200		0,245	
H(62)	0,370		0,180		0,205	
H(71)	0,790		0,010		0,280	
H(72)	0,390		0,010		0,240	
H(81)	0,780		0,190		0,315	
H(82)	0,390		0,180		0,275	
H(91)	0,810		0,020		0,350	
H(92)	0,400		0,110		0,310	
H(101)	0,810		0,190		0,380	
H(102)	0,400		0,200		0,340	
H(111)	0,770		0,010		0,410	
H(112)	0,390		0,020		0,370	
H(121)	0,820		0,190		0,450	
H(122)	0,420		0,210		0,410	
H(4)	0,580		0,110		0,510	

Tableau 2. Distances et angles

Distances interatomiques			
C(1)-C(2)	1,500 ± 0,013 Å	C(5)-H(51)	0,90 Å
C(2)-C(3)	1,541 ± 0,014	C(5)-H(52)	0,95
C(3)-C(4)	1,520 ± 0,013		
C(4)-C(5)	1,528 ± 0,013	C(6)-H(61)	0,90
C(5)-C(6)	1,510 ± 0,013	C(6)-H(62)	0,85
C(6)-C(7)	1,530 ± 0,013		
C(7)-C(8)	1,534 ± 0,014	C(7)-H(71)	0,95
C(8)-C(9)	1,524 ± 0,013	C(7)-H(72)	0,90
C(9)-C(10)	1,520 ± 0,013		
C(10)-C(11)	1,516 ± 0,013	C(8)-H(81)	0,90
C(11)-C(12)	1,512 ± 0,014	C(8)-H(82)	0,85
C(12)-C(13)	1,505 ± 0,014		
		C(9)-H(91)	0,90
C(1)-O(1)	1,243 ± 0,012	C(9)-H(92)	0,90
C(1)-O(2)	1,260 ± 0,011		
C(13)-O(3)	1,216 ± 0,011	C(10)-H(101)	0,90
C(13)-O(4)	1,281 ± 0,012	C(10)-H(102)	0,90
		C(11)-H(111)	0,95
C(2)-H(21)	0,90 Å	C(11)-H(112)	0,90
C(2)-H(22)	0,95		
		C(12)-H(121)	0,90
C(3)-H(31)	0,95	C(12)-H(122)	0,85
C(3)-H(32)	0,90		
C(4)-H(41)	0,95		
C(4)-H(42)	0,90		

Tableau 2 (suite)

Angles de liaisons			
C(1)-C(2)-C(3)	115°	C(5)-C(6)-H(61)	104°
C(2)-C(3)-C(4)	110	H(61)-C(6)-C(7)	106
C(3)-C(4)-C(5)	113	C(7)-C(6)-H(62)	103
C(4)-C(5)-C(6)	112	H(62)-C(6)-C(5)	107
C(5)-C(6)-C(7)	113	H(62)-C(6)-H(61)	124
C(6)-C(7)-C(8)	113		
C(7)-C(8)-C(9)	113	C(6)-C(7)-H(71)	102
C(8)-C(9)-C(10)	112	H(71)-C(7)-C(8)	111
C(9)-C(10)-C(11)	114	C(8)-C(7)-H(72)	103
C(10)-C(11)-C(12)	112	H(72)-C(7)-C(6)	105
C(11)-C(12)-C(13)	117	H(72)-C(7)-H(71)	122
O(1)-C(1)-C(2)	119	C(7)-C(8)-H(81)	102
O(1)-C(1)-O(2)	122	H(81)-C(8)-C(9)	108
O(2)-C(1)-O(2)	119	C(9)-C(8)-H(82)	101
		H(82)-C(8)-C(7)	108
O(3)-C(13)-C(12)	122	H(82)-C(8)-H(81)	125
O(3)-C(13)-O(4)	124		
O(4)-C(13)-C(12)	113	C(8)-C(9)-H(91)	101
		H(91)-C(9)-C(10)	105
C(1)-C(2)-H(21)	103	C(10)-C(9)-H(92)	105
H(21)-C(2)-C(3)	100	H(92)-C(9)-C(8)	105
C(3)-C(2)-H(22)	100	H(92)-C(9)-H(91)	128
H(22)-C(2)-C(1)	99		
H(22)-C(2)-H(21)	140	C(9)-C(10)-H(101)	101
		H(101)-C(10)-C(11)	109
C(2)-C(3)-H(31)	104	C(11)-C(10)-H(102)	105
H(31)-C(3)-C(4)	106	H(102)-C(10)-C(9)	106
C(4)-C(3)-H(32)	108	H(102)-C(10)-H(101)	122
H(32)-C(3)-C(2)	106		
H(32)-C(3)-H(31)	123	C(10)-C(11)-H(111)	115
		H(111)-C(11)-C(12)	104
C(3)-C(4)-H(41)	109	C(12)-C(11)-H(112)	106
H(41)-C(4)-C(5)	100	H(112)-C(11)-C(10)	107
C(5)-C(4)-H(42)	104	H(112)-C(11)-H(111)	112
H(42)-C(4)-C(3)	104		
H(41)-C(4)-H(41)	126	C(10)-C(12)-H(121)	101
		H(121)-C(12)-C(13)	108
C(4)-C(5)-H(51)	100	C(13)-C(12)-H(122)	102
H(51)-C(5)-C(6)	107	H(122)-C(12)-C(11)	107
C(6)-C(5)-H(52)	105	H(122)-C(12)-H(121)	123
H(52)-C(5)-C(4)	107		
H(52)-C(5)-H(51)	126		

## Liaisons hydrogène

O(2)-O(1')	2,655 ± 0,012 Å
O(4)-O(3')	2,665 ± 0,013
O(4)-H(4)	1,00
O(4)-H(4)-O(3')	170°

Tableau 3. Agitation thermique anisotrope

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{13}$
C(1)	0,1030	0,0136	0,0012	0,0208
C(2)	0,1165	0,0167	0,0014	0,0225
C(3)	0,1102	0,0146	0,0014	0,0228
C(4)	0,1150	0,0189	0,0014	0,0230
C(5)	0,1147	0,0189	0,0014	0,0246
C(6)	0,1173	0,0173	0,0015	0,0253
C(7)	0,1093	0,0180	0,0013	0,0222
C(8)	0,1130	0,0186	0,0015	0,0242
C(9)	0,1188	0,0192	0,0015	0,0254
C(10)	0,1134	0,0182	0,0015	0,0253
C(11)	0,1127	0,0154	0,0014	0,0238

Tableau 3 (suite)

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{13}$
C(12)	0,0996	0,0189	0,0014	0,0204
C(13)	0,0941	0,0156	0,0013	0,0206
O(1)	0,1173	0,0221	0,0015	0,0227
O(2)	0,1212	0,0243	0,0013	0,0220
O(3)	0,1875	0,0160	0,0023	0,0401
O(4)	0,2049	0,0164	0,0023	0,0416

Note: Le plan moyen des molécules étant très proche du plan (100) il est très difficile de fixer les deux autres coefficients  $\beta_{12}$  et  $\beta_{23}$ .

Tableau 4. *Facteurs de structure observés et calculés*  
On a noté successivement  $h, k, l, |F_o|$  et  $F_c$

00 00 02	66.86	62.49	00 04 19	7.35	-17.86	01 01-15	23.79	-24.07	01 04-04	16.76	-16.96
00 00 04	39.36	16.45	00 05 01	13.65	-13.40	01 01-16	12.46	-12.06	01 04-05	8.43	7.53
00 00 06	6.26	5.41	00 05 02	5.04	-4.13	01 01-17	14.14	-14.39	01 04-06	6.74	-7.02
00 00 08	1.90	0.98	00 05 03	14.67	-14.67	01 01-18	5.63	-5.63	01 04-07	10.29	8.77
00 00 10	13.84	-13.81	00 05 04	8.20	-7.82	01 01-19	8.64	-10.21	01 04-08	4.77	4.23
00 00 12	2.86	-2.49	00 05 05	17.90	-17.97	01 01-20	4.62	5.72	01 04-09	3.87	1.68
00 00 14	19.38	10.75	00 05 06	11.53	-11.34	01 01-21	4.01	-4.10	01 04-10	13.35	12.87
00 00 16	23.71	24.51	00 05 07	18.39	-17.83	01 01-22	4.19	3.96	01 04-11	10.40	-11.65
00 00 18	17.90	18.17	00 05 08	12.58	-12.94	01 01-23	4.37	2.63	01 04-12	19.38	19.38
00 00 20	10.58	11.28	00 05 09	13.59	-13.51	01 01-24	4.22	1.83	01 04-13	26.41	-26.99
00 00 22	6.69	5.96	00 05 10	13.18	-13.06	01 01-25	4.62	3.83	01 04-14	52.00	49.51
00 00 24	8.16	7.71	00 05 11	7.45	-7.29	01 01-26	4.73	-1.03	01 04-15	10.52	11.20
00 00 26	9.42	11.22	00 05 12	9.85	-10.55	01 01-27	4.80	-2.77	01 04-16	20.85	20.85
00 00 28	8.40	9.98	00 05 13	11.40	-11.40	01 01-28	15.36	-14.15	01 04-17	4.24	4.24
00 01 01	9.00	-10.70	00 05 14	24.99	-23.82	01 01-29	24.58	22.24	01 04-18	8.39	-9.24
00 01 03	5.54	-1.80	00 05 15	5.40	-6.83	01 01-30	10.37	8.83	01 04-19	4.30	-1.84
00 01 04	7.02	6.46	00 05 16	11.40	-9.60	01 01-31	8.75	-8.31	01 04-20	5.21	-6.65
00 01 05	3.29	-6.01	00 06 00	10.28	14.21	01 02 14	8.82	8.62	01 04-21	4.55	-0.56
00 01 06	4.38	-5.01	00 06 01	4.84	-4.97	01 02 15	9.61	9.43	01 04-22	4.56	-1.92
00 01 07	6.46	-6.74	00 06 02	3.62	-3.23	01 02 12	5.56	5.56	01 04-23	4.73	2.82
00 01 08	3.98	5.08	00 06 03	8.67	8.89	01 02 11	5.88	-6.28	01 04-24	4.80	3.00
00 01 09	2.47	0.67	00 06 04	3.65	-1.96	01 02 10	5.18	5.18	01 04-25	6.38	6.38
00 01 10	8.20	6.52	00 06 05	13.08	13.17	01 02 09	3.73	-3.28	01 04-26	6.38	8.41
00 01 11	10.22	10.81	00 06 06	8.87	-5.26	01 02 08	10.22	9.24	01 04-27	12.30	12.27
00 01 12	11.80	13.92	00 06 07	8.87	-5.26	01 02 07	4.30	-4.24	01 04-28	10.30	-1.67
00 01 13	16.34	13.92	00 06 08	6.01	-5.60	01 02 06	16.11	14.93	01 05 14	16.65	-20.09
00 01 14	3.23	2.31	00 06 09	3.92	-3.38	01 02 05	6.53	-5.99	01 05 11	5.84	4.66
00 01 15	33.10	34.27	00 06 10	3.98	-1.64	01 02 04	15.58	14.27	01 05 12	6.89	6.98
00 01 16	9.89	9.89	00 06 11	4.39	-2.80	01 02 03	5.68	-6.44	01 05 13	6.89	-5.38
00 01 17	12.99	14.24	00 06 12	7.45	-7.03	01 02 02	6.20	4.71	01 05 10	6.27	7.61
00 01 18	7.31	8.44	00 06 13	19.02	-16.09	01 02 01	25.91	25.81	01 05 09	7.45	-2.58
00 01 19	3.95	4.40	00 06 14	25.74	-25.74	01 02 00	53.36	-54.92	01 05 08	3.45	2.17
00 01 20	4.40	4.40	00 06 15	13.35	-10.93	01 02-01	154.54	-162.11	01 05 07	7.45	4.08
00 01 21	4.40	4.40	00 06 16	5.76	-5.76	01 02-02	49.44	-49.44	01 05 06	6.38	6.38
00 01 22	4.18	-2.84	00 06 17	4.08	-2.86	01 02-03	57.92	-62.91	01 05 05	6.99	9.82
00 01 23	5.60	5.20	00 07 01	5.96	-7.06	01 02-04	22.57	-22.90	01 05 04	10.01	2.23
00 01 24	5.63	4.04	00 07 02	1.15	-1.15	01 02-05	14.51	-14.51	01 05 03	6.18	8.08
00 01 25	5.63	4.04	00 07 03	4.18	-5.19	01 02-06	6.81	-4.43	01 05 02	4.84	-2.73
00 01 26	4.12	1.79	00 07 04	4.25	-1.07	01 02-07	26.17	-24.97	01 05 01	8.17	8.17
00 01 27	5.96	6.65	00 07 05	4.28	-2.47	01 02-08	18.69	-19.04	01 05 00	4.91	-0.94
00 01 28	7.02	7.02	00 07 06	7.41	-7.80	01 02-09	14.48	-13.08	01 04 29	12.30	12.30
00 01 29	7.71	-9.02	00 07 14	7.08	5.80	01 02-10	26.59	-26.43	01 03-03	15.21	-2.20
00 01 30	5.73	5.73	00 08 01	12.98	-10.92	01 02-11	12.98	-12.98	01 03-02	15.58	-3.75
00 01 31	3.82	4.68	00 08 02	8.07	-9.23	01 02-12	16.69	-17.87	01 03-01	15.58	-4.10
00 01 32	108.40	106.48	00 08 03	7.35	-7.63	01 02-13	108.70	-101.98	01 03-00	15.50	-16.31
00 02 01	147.70	-15.43	00 08 04	4.25	-1.76	01 02-14	43.03	-43.03	01 02-28	15.50	-16.31
00 02 02	20.34	17.18	00 08 05	4.25	4.73	01 02-15	55.41	-55.41	01 02-27	14.78	-14.76
00 02 03	38.64	-35.77	00 08 06	4.28	4.28	01 02-16	43.03	-37.98	01 02-26	14.78	14.78
00 02 04	4.68	-19.14	00 08 07	6.75	6.36	01 02-17	28.85	-26.30	01 02-25	14.78	14.78
00 02 05	11.67	-12.74	00 08 08	4.28	-0.86	01 02-18	16.50	-18.07	01 02-24	14.78	14.78
00 02 06	14.30	-15.74	00 08 09	6.75	5.80	01 02-19	10.65	-10.65	01 02-23	14.78	14.78
00 02 07	4.31	-6.61	00 08 10	4.28	-1.80	01 02-20	10.65	-11.09	01 02-22	14.78	14.78
00 02 08	25.84	25.84	00 08 11	4.28	-0.86	01 02-21	10.65	-11.09	01 02-21	14.78	14.78
00 02 09	5.40	-6.48	00 08 12	4.28	-0.86	01 02-22	10.65	-11.09	01 02-20	14.78	14.78
00 02 10	5.40	-6.48	00 08 13	4.28	-0.86	01 02-23	6.42	-5.36	01 02-19	14.78	14.78
00 02 11	3.82	-25.44	00 08 14	4.28	1.16	01 02-24	6.42	-6.92	01 02-18	14.78	14.78
00 02 12	19.38	-20.05	00 08 15	4.28	1.16	01 02-25	6.42	-7.27	01 02-17	14.78	14.78
00 02 13	9.75	-9.16	00 08 16	4.28	1.16	01 02-26	4.77	-3.46	01 02-16	14.78	14.78
00 02 14	32.24	-31.45	00 08 17	4.28	1.16	01 02-27	4.77	-3.46	01 02-15	14.78	14.78
00 02 15	6.62	-6.62	00 08 18	4.28	1.16	01 02-28	4.77	-3.46	01 02-14	14.78	14.78
00 02 16	10.88	13.88	00 08 19	4.28	1.16	01 02-29	4.77	-3.46	01 02-13	14.78	14.78
00 02 17	3.75	-2.29	00 09 01	7.31	5.50	01 03 15	15.57	-16.27	01 02-12	14.78	14.78
00 02 18	10.20	10.20	00 09 02	7.31	5.50	01 03 14	10.87	-14.60	01 02-11	14.78	14.78
00 02 19	4.02	1.37	00 09 03	5.53	5.04	01 03 13	15.57	-7.34	01 02-10	14.78	14.78
00 02 20	6.52	6.22	00 09 04	3.23	-7.03	01 03 12	11.40	-13.70	01 02-09	14.78	14.78
00 02 21	4.26	2.80	00 09 05	3.23	1.90	01 03 11	4.12	-4.12	01 02-08	14.78	14.78
00 02 22	4.26	1.99	00 09 06	3.23	2.03	01 03 10	10.37	-13.63	01 02-07	14.78	14.78
00 02 23	5.63	1.00	00 09 07	4.91	4.91	01 03 09	3.80	4.14	01 02-06	14.78	14.78
00 02 24	4.25	4.25	00 09 08	4.91	4.91	01 03 08	5.64	-6.01	01 02-05	14.78	14.78
00 02 25	4.18	4.18	00 09 09	4.91	4.91	01 03 07	5.64	-6.01	01 02-04	14.78	14.78
00 02 26	4.05	2.21	00 09 10	4.91	4.91	01 03 06	5.64	-6.01	01 02-03	14.78	14.78
00 02 27	3.85	-1.51	00 09 11	4.91	4.91	01 03 05	4.45	-4.41	01 02-02	14.78	14.78
00 02 28	4.71	0.80	00 09 12	4.91	4.91	01 03 04	10.22	-9.30	01 02-01	14.78	14.78
00 02 29	4.64	-5.68	00 09 13	4.91	4.91	01 03 03	10.22	-9.30	01 01-31	14.78	14.78
00 02 30	2.73	1.72	00 09 14	4.91	4.91	01 03 02	20.52	-20.13	01 01-30	14.78	14.78
00 02 31	2.86	-3.94	00 09 15	4.91	4.91	01 03 01	10.62	-10.62	01 01-29	14.78	14.78
00 03 01	22.61	21.69	01 00 10	7.07	7.28	01 03-01	5.79	-5.99	01 01-28	13.74	15.07
00 03 02	2.34	-4.81	01 00 08	9.65	9.35	01 03-02	36.69	-36.69	01 01-27	13.74	15.07
00 03 03	13.38	11.50	01 00 06	8.06	8.14	01 03-03	20.63	-23.40	01 01-26	13.74	15.07
00 03 04	3.10	2.45	01 00 04	6.31	6.93	01 03-04	20.63	-23.40	01 01-25	13.74	15.07
00 03 05	3.29	3.05	01 00 02	247.92	-281.02	01 03-05	19.48	-22.22	01 01-24	13.74	15.07
00 03 06	9.79	-11.10	01 00-01	29.73	7.95	01 03-06	25.08	-24.82	01 01-23	13.74	15.07
00 03 07	2.09	3.66	01 00-00	29.73	7.95	01 03-07	19.48	-22.22	01 01-22	13.74	15.07
00 03 08	9.26	-9.46	01 00-10	41.91	41.52	01 03-08	21.64	-21.26	01 01-21	13.74	15.07
00 03 09	4.18	3.86	01 00-11	41.91	41.52	01 03-09	4.48	-5.48	01 01-20	13.74	15.07
00 03 10	5.24	-5.15	01 00-12	22.86	21.91	01 03-10	16.68	-17.38	01 01-19	13.74	15.07
00 03 11	5.24	7.73	01 00-13	3.08	3.83	01 03-11	11.87	-11.91	01 01-18	13.74	15.07
00 03 12	5.17	3.47	01 00-14	16.62	16.62	01 03-12	11.87	-11.91	01 01-17	13.74	15.07
00 03 13	5.90	-6.05	01 00-15	21.67	-22.70	01 03-13	7.46	8.15	01 01-16	13.74	15.07
00 03 14	12.82	17.75	01 00-16	16.62	-10.53	01 03-14	8.15	-8.15			

Tableau 4 (suite)

01 07-18	10,55	10,71	02 03-14	7,88	5,35	03 01-08	9,46	9,82	04 01-20	2,08	-1,03
01 07-19	3,58	-4,23	02 03-15	16,15	-16,14	03 01-09	17,87	-17,84	04 01-21	3,24	-3,34
01 07-20	9,15	10,33	02 03-16	2,06	-2,31	03 01-10	11,20	-10,77	04 01-22	3,47	-2,34
01 08 02	6,10	4,27	02 03-17	4,22	-5,34	03 01-11	23,43	-21,73	04 01-23	2,69	-3,92
01 08 03	4,20	8,20	02 03-18	7,40	-7,30	03 01-12	12,69	-11,94	04 01-24	4,49	-4,70
01 08 04	8,16	8,20	02 03-19	5,74	-6,24	03 01-13	16,43	-15,84	04 01-25	2,40	-1,37
01 08 05	7,28	-7,14	02 03-20	3,59	-2,62	03 01-14	16,43	18,10	04 01-26	2,56	3,69
01 08 06	4,80	6,41	02 03-21	7,01	-4,44	03 01-15	10,50	16,17	04 01-27	27,11	7,44
01 08 07	6,38	5,41	02 03-22	3,87	1,05	03 01-16	8,27	8,63	04 01-28	4,17	-3,18
01 08 08	4,80	6,41	02 03-23	4,01	-4,44	03 01-17	15,85	16,16	04 01-29	5,65	-4,44
01 08 09	8,72	8,59	02 03-24	4,15	3,90	03 01-18	15,85	16,16	04 01-30	12,45	12,66
01 08 10	4,80	-1,40	02 03-25	6,00	-6,75	03 01-19	8,99	8,72	04 01-31	7,02	6,72
01 08 11	6,57	8,16	02 03-26	5,88	-7,05	03 01-20	10,91	11,33	04 01-32	11,80	11,04
01 08 12	6,06	0,66	02 03-27	7,84	-9,23	03 01-21	5,56	6,67	04 01-33	11,80	3,36
01 08 13	7,11	8,16	02 03-28	14,46	17,83	03 01-22	17,83	17,83	04 01-34	6,79	5,43
01 08 14	6,10	0,28	02 03-29	6,01	-6,21	03 01-23	12,62	-12,15	04 01-35	8,27	7,88
01 08 15	2,51	2,51	02 03-30	8,55	-8,55	03 01-24	3,72	0,84	04 01-36	3,26	6,61
01 08 16	4,74	-2,51	02 04 00	6,37	-7,05	03 01-25	10,91	-1,21	04 01-37	10,52	-12,88
01 08 17	4,84	-2,43	02 04 01	5,66	-6,15	03 01-26	3,40	2,63	04 01-38	16,01	14,16
01 08 18	15,99	-13,63	02 04 02	13,69	-12,55	03 01-27	5,53	5,75	04 01-39	10,62	-11,11
01 08 19	15,57	6,16	02 04 03	5,59	6,98	03 01-28	3,09	-0,17	04 01-40	9,04	7,20
01 08 20	8,64	-9,34	02 04 04	20,02	20,35	03 01-29	9,46	8,74	04 01-41	4,20	-4,22
02 00 00	41,60	41,05	02 04 05	3,46	3,46	03 01-30	17,04	-1,74	04 01-42	5,10	5,66
02 00 01	6,44	6,43	02 04 06	21,75	21,05	03 01-31	5,59	8,80	04 01-43	3,20	2,72
02 00 02	32,46	29,43	02 04 07	12,74	-10,34	03 01-32	6,51	8,89	04 01-44	10,46	9,64
02 00 03	26,15	-24,74	02 04 08	11,79	-10,88	03 01-33	12,26	2,59	04 01-45	2,92	2,27
02 00 04	19,64	-18,93	02 04 09	5,91	-6,59	03 01-34	23,12	25,55	04 01-46	15,24	15,52
02 00 05	70,71	3,43	02 04 10	3,27	2,66	03 01-35	6,50	15,62	04 01-47	15,24	15,52
02 00 06	84,16	-77,46	02 04 11	3,23	0,07	03 01-36	24,79	-22,57	04 01-48	19,54	18,71
02 00 07	28,21	-21,55	02 04 12	31,72	31,72	03 01-37	20,91	22,98	04 01-49	27,69	29,52
02 00 08	68,11	68,11	02 04 13	3,27	2,66	03 01-38	9,18	9,18	04 01-50	5,36	-6,11
02 00 09	3,06	3,34	02 04 14	33,40	35,13	03 01-39	11,79	12,55	04 01-51	45,82	-45,19
02 00 10	12,10	14,95	02 04 15	6,21	-7,08	03 01-40	16,40	-6,77	04 01-52	3,49	-3,56
02 00 11	11,86	14,68	02 04 16	11,79	12,63	03 01-41	6,39	5,61	04 01-53	21,75	-21,58
02 00 12	8,55	7,81	02 04 17	11,08	11,90	03 01-42	17,35	-18,07	04 01-54	7,18	-12,58
02 00 13	18,19	16,83	02 04 18	14,61	14,61	03 01-43	15,53	1,01	04 01-55	11,71	-11,58
02 00 14	65,47	-67,43	02 04 19	11,08	11,90	03 01-44	23,67	-23,10	04 01-56	10,26	-10,33
02 00 15	28,39	-28,39	02 04 20	5,31	6,52	03 01-45	18,61	18,61	04 01-57	6,44	4,41
02 00 16	17,52	-19,18	02 04 21	11,32	15,98	03 01-46	21,56	-23,56	04 01-58	4,23	4,51
02 00 17	8,30	-9,28	02 04 22	14,25	12,50	03 01-47	19,90	6,07	04 01-59	14,15	-14,17
02 00 18	7,95	-8,28	02 04 23	11,32	12,50	03 01-48	40,79	-42,51	04 01-60	9,47	4,26
02 00 19	3,66	-4,55	02 05 01	10,87	11,67	03 01-49	7,18	6,66	04 01-61	9,49	-9,74
02 00 20	80,87	-80,87	02 05 02	8,72	9,50	03 01-50	17,45	17,45	04 01-62	14,72	-14,60
02 00 21	4,84	-4,93	02 05 03	11,86	12,66	03 01-51	6,18	10,42	04 01-63	11,37	-11,21
02 00 22	31,57	-31,85	02 05 04	12,21	13,93	03 01-52	13,27	-9,52	04 01-64	2,79	-2,74
02 00 23	10,03	8,84	02 05 05	18,02	11,56	03 01-53	10,26	0,22	04 01-65	3,82	-3,56
02 00 24	9,03	9,03	02 05 06	12,07	12,59	03 01-54	3,40	3,04	04 01-66	4,61	-4,24
02 00 25	25,73	-25,04	02 05 07	4,92	4,93	03 01-55	3,30	-1,24	04 01-67	3,63	-4,26
02 00 26	14,68	14,68	02 05 08	7,08	7,08	03 01-56	3,28	3,56	04 01-68	4,68	-5,22
02 00 27	7,67	-9,40	02 05 09	3,73	1,22	03 01-57	2,02	-5,94	04 01-69	4,87	-4,74
02 00 28	10,48	-11,16	02 05 10	3,76	3,80	03 01-58	6,59	7,22	04 01-70	5,96	-5,90
02 00 29	6,93	8,98	02 05 11	8,65	9,23	03 01-59	15,51	15,51	04 01-71	3,46	-3,43
02 00 30	12,35	-12,46	02 05 12	6,54	6,47	03 01-60	8,34	8,92	04 01-72	3,27	-1,82
02 00 31	8,04	1,07	02 05 13	3,84	-3,79	03 01-61	8,34	-8,35	04 01-73	14,60	-11,66
02 00 32	12,77	-14,35	02 05 14	9,71	10,82	03 01-62	2,81	2,63	04 01-74	6,22	6,52
02 00 33	2,28	2,24	02 05 15	4,08	0,82	03 01-63	26,35	27,63	04 01-75	5,35	-5,81
02 00 34	12,53	-13,13	02 05 16	11,93	11,93	03 01-64	19,92	19,92	04 01-76	1,11	-1,11
02 00 35	4,11	-4,63	02 05 17	4,25	0,62	03 01-65	19,92	6,46	04 01-77	10,22	-10,22
02 00 36	20,38	-20,38	02 05 18	12,92	12,92	03 01-66	18,45	18,45	04 01-78	11,66	-11,66
02 00 37	23,61	-22,53	02 05 19	4,43	1,76	03 01-67	16,06	16,18	04 01-79	11,35	9,35
02 00 38	13,44	-14,59	02 05 20	9,05	11,63	03 01-68	10,01	12,24	04 01-80	8,50	-8,50
02 00 39	14,81	14,81	02 05 21	6,25	4,45	03 01-69	15,61	15,61	04 01-81	3,49	6,53
02 00 40	13,41	-14,27	02 05 22	10,98	10,45	03 01-70	6,67	7,20	04 01-82	3,27	-3,70
02 00 41	9,71	-9,58	02 05 23	6,10	6,10	03 01-71	11,70	11,70	04 01-83	3,40	2,81
02 00 42	9,15	-9,58	02 05 24	11,85	11,85	03 01-72	5,66	-5,46	04 01-84	3,40	2,38
02 00 43	4,36	-4,08	02 05 25	10,15	-5,53	03 01-73	8,76	7,06	04 01-85	3,62	3,50
02 00 44	6,31	-6,13	02 05 26	10,14	11,54	03 01-74	9,71	-9,71	04 01-86	12,72	13,84
02 00 45	4,40	-3,87	02 05 27	4,15	-0,37	03 01-75	10,46	-9,71	04 01-87	18,49	21,21
02 00 46	3,83	-3,40	02 05 28	11,96	11,96	03 01-76	12,12	-1,97	04 01-88	4,78	-4,78
02 00 47	4,96	-5,16	02 05 29	12,03	12,01	03 01-77	11,23	11,72	04 01-89	4,78	-4,12
02 00 48	2,18	-2,18	02 05 30	12,03	12,01	03 01-78	4,56	11,05	04 01-90	10,14	10,01
02 00 49	2,14	-1,82	02 06 01	23,02	-24,33	03 01-79	4,56	44,95	04 01-91	4,62	3,52
02 00 50	11,08	11,89	02 06 02	23,30	-24,33	03 01-80	16,60	-18,54	04 01-92	21,33	-20,99
02 00 51	32,46	-33,56	02 06 03	15,14	17,14	03 01-81	17,16	-17,16	04 01-93	3,46	-3,46
02 00 52	13,30	-12,92	02 06 04	11,93	13,32	03 01-82	4,93	4,83	04 01-94	14,55	-14,55
02 00 53	5,73	8,25	02 06 05	11,15	13,46	03 01-83	11,44	-11,45	04 01-95	14,55	-14,55
02 00 54	66,59	56,82	02 07 01	7,53	-7,15	03 01-84	3,54	3,85	04 01-96	5,29	-6,95
02 00 55	3,76	-0,33	02 07 02	4,57	-4,19	03 01-85	7,12	-8,45	04 01-97	16,26	-15,38
02 00 56	21,85	21,85	02 07 03	7,55	-6,32	03 01-86	2,48	8,32	04 01-98	11,68	-11,08
02 00 57	4,99	7,14	02 07 04	6,61	0,55	03 01-87	3,82	-1,67	04 01-99	6,34	-5,99
02 00 58	5,35	2,28	02 07 05	10,10	-11,46	03 01-88	5,11	-4,72	04 02 00	6,34	-6,15
02 00 59	7,71	6,02	02 07 06	4,68	-4,49	03 01-89	5,11	4,72	04 02 01	4,39	2,99
02 00 60	2,95	1,58	02 07 07	7,42	-8,16	03 01-90	10,71	-10,37	04 02 02	7,15	-6,11
02 00 61	2,18	-1,62	02 07 08	7,42	-8,16	03 01-91	6,60	5,00			
02 00 62	2,14	1,43	02 07 09	7,26	7,26	03 01-92	3,79	-0,11			
02 00 63	20,45	-20,57	02 08 01	13,80	-11,76	03 01-93	12,60	-3,73			
02 00 64	7,53	8,08	02 08 02	13,16	15,77	03 01-94	14,22	-14,61			
02 00 65	12,71	-14,01	02 08 03	11,05	-10,44	03 01-95	11,79	-5,94			
02 00 66	102,84	-98,50	02 08 04	15,12	15,12	03 01-96	19,68	-19,68			
02 00 67	39,00	39,00	03 00 00	6,22	-8,73	03 01-97	3,82	-2,71			
02 00 68	40,13	40,13	03 00 01	9,35	-9,49	03 01-98	15,12	-15,12			
02 00 69	3,76	18,51	03								

Tableau 4 (suite)

O5	O2-21	5,35	-5,43
O5	O2-22	2,00	-8,14
O5	O2-23	8,07	-7,29
O5	O2-24	1,94	0,70
O5	O2-25	7,99	-1,16
O5	O2-26	2,00	-1,50
O5	O2-27	8,76	-8,56
O5	O2-28	2,14	-2,81
O5	O2-29	13,97	-14,40
O5	O2-30	7,87	-1,11
O5	O2-31	27,69	26,77
O5	O2-32	2,49	-1,30
O5	O2-33	9,22	8,92
O5	O3-13	2,72	-1,71
O5	O3-14	4,37	-4,57
O5	O3-15	7,54	6,75
O5	O3-16	4,65	-1,51
O5	O3-17	9,88	-8,98
O5	O3-18	2,52	0,11
O5	O3-19	2,46	-0,14
O5	O3-20	2,40	-1,07
O5	O3-21	3,75	4,46
O5	O3-22	4,06	-1,78
O5	O3-23	5,47	3,09
O5	O3-24	4,41	-3,70
O5	O3-25	4,86	3,09
O5	O3-26	3,12	-1,55
O5	O3-27	2,89	2,80
O5	O3-28	2,43	3,22
O5	O3-29	2,97	-1,10
O5	O3-30	16,07	-19,79
O5	O4-19	6,04	-8,53
O5	O4-20	3,46	4,09
O5	O4-21	4,95	-5,88
O5	O4-22	2,60	3,83
O5	O4-23	3,75	-4,76
O5	O4-24	2,57	3,09
O5	O4-25	3,75	-3,77
O5	O4-26	2,60	-1,24
O5	O4-27	4,15	-6,18
O5	O4-28	2,61	-10,49
O5	O4-29	7,47	-10,92
O5	O4-30	11,79	-14,20

Moyenne des écarts  
au plan de la chaîne  
carbonée

C(1)	-0,110 Å
C(2)	-0,200
C(2n+1)(terminal)	-0,220

Tous les autres atomes de carbone au contraire sont sensiblement situés dans un même plan. On remarquera que la partie de la molécule la plus perturbée est voisine du groupement initial qui possède une configuration assez inattendue.

## 2. Cohésion cristalline

### (a) Assemblage des molécules

Les molécules sont assemblées de la même façon dans les quatre diacides étudiés (Figs. 1 et 2 relatives au C<sub>13</sub>).

Les molécules reliées par les ponts hydrogène, forment des rubans infinis dont la direction d'allongement est parallèle à l'axe Oz. La distance O-H...O est en moyenne égale à 2,67 Å.

Le plan moyen des molécules est presque parallèle au plan (100) et la symétrie 2<sub>1</sub> donne un assemblage en feuillets parallèles. La distance entre deux feuillets augmente légèrement à mesure que la chaîne s'allonge :

	C <sub>7</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>13</sub>
d <sub>100</sub> (Å)	3,85	3,87	3,90	3,94

Remarque: On passe d'un feuillet à l'autre par une translation **a** et de ce fait on retrouve les molécules semblables au même niveau dans deux feuillets voisins (Fig. 3).

### Angle

C-C=O	122° 50'
C-C-OH	113 40
O=C-OH	123 40

### Distance

		% Double liaison
C-C	1,510 Å	
C=O	1,224	75
C-OH	1,288	25
O-H...O	2,672	

Remarque: Alors que l'atome d'hydrogène de la liaison O-H...O est aisément localisable sur le groupement terminal, nous n'avons pu le mettre en évidence dans aucun des groupements initiaux.

### (b) Planéité de la molécule

Les atomes de carbone voisins des extrémités de la molécule s'éloignent significativement du plan moyen de la chaîne carbonée:

### (b) Liaisons intermoléculaires

On peut les classer en deux types:

- (i) Les liaisons fortes et dirigées mais peu nombreuses (liaisons hydrogène).

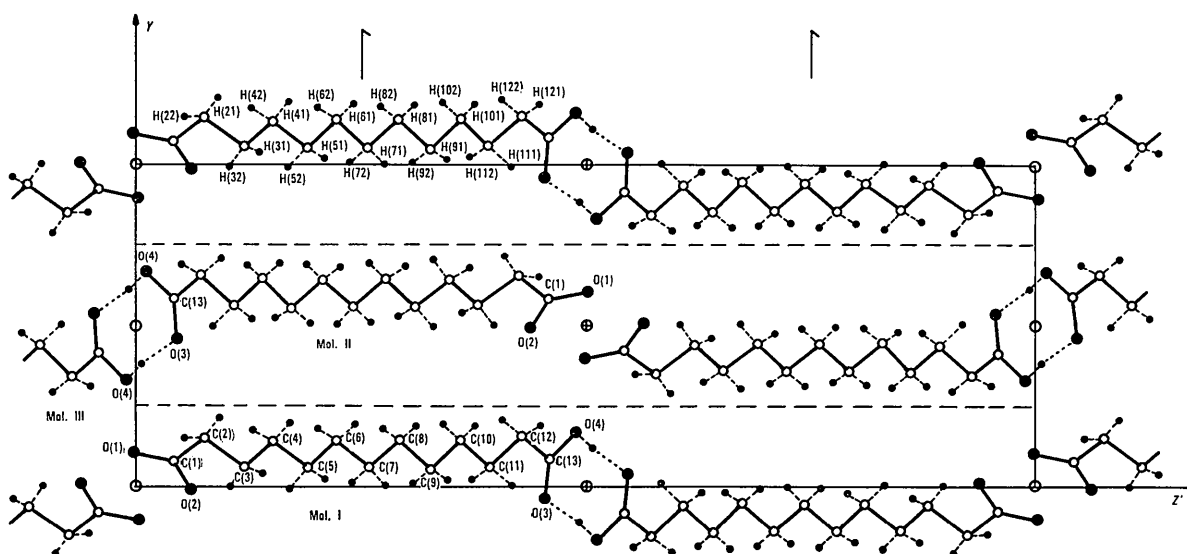


Fig. 1. Projection de la structure suivant l'axe Ox.

(ii) Des liaisons plus faibles mais nombreuses (du type van der Waals). La répartition particulière des molécules permet de distinguer les liaisons unissant deux molécules dans le même feuillet d'une part et celles unissant deux molécules de deux feuillets voisins d'autre part.

*Liaisons dans le même feuillet*  
– au niveau de la chaîne carbonée

La Fig. 4 montre l'arrangement des chaînes et le lacs de force très faibles mais réparties de façon très homogène pour les quatre produits étudiés (Tableau 5).

On peut noter de la même façon les distances les plus courtes entre carbone et hydrogène:

Distances C–H les plus courtes comprises entre 3,70 et 3,80 Å ( $RC + RH = 3,25$  Å).

Distances H–H les plus courtes comprises entre 3,15 et 3,25 Å ( $2RH = 2,70$  Å).

Ces valeurs sont trop grandes pour que de telles liaisons prennent une part importante à la cohésion du cristal.

– au niveau des 'têtes carboxyliques'

Au contraire, aux extrémités de la chaîne les distances deviennent plus courtes, et l'on peut les con-

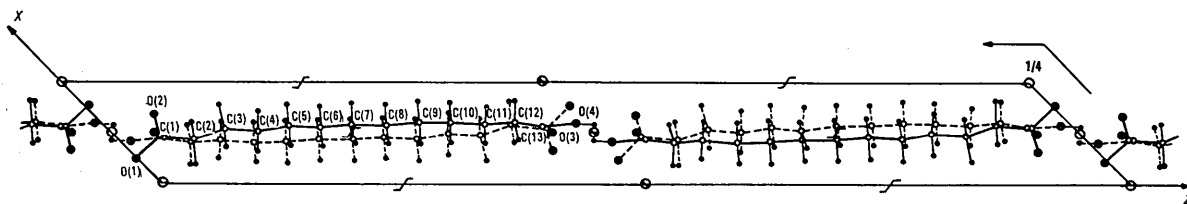


Fig. 2. Projection de la structure suivant l'axe  $Oy$ .

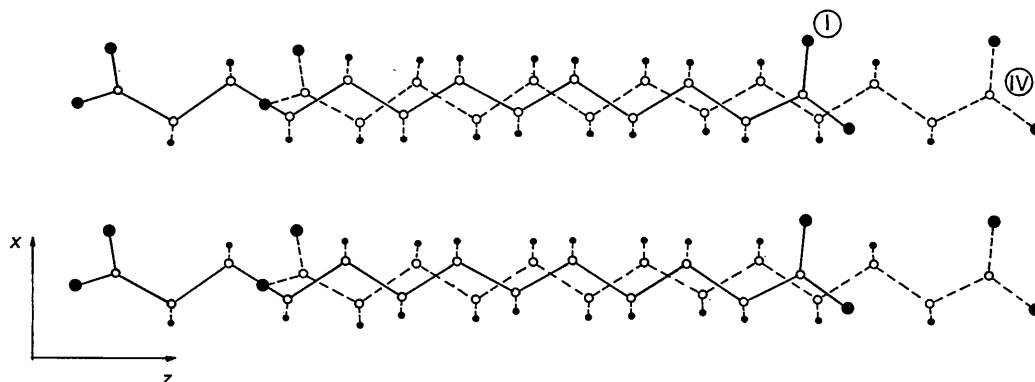


Fig. 3. Disposition des molécules de deux feuillets voisins.

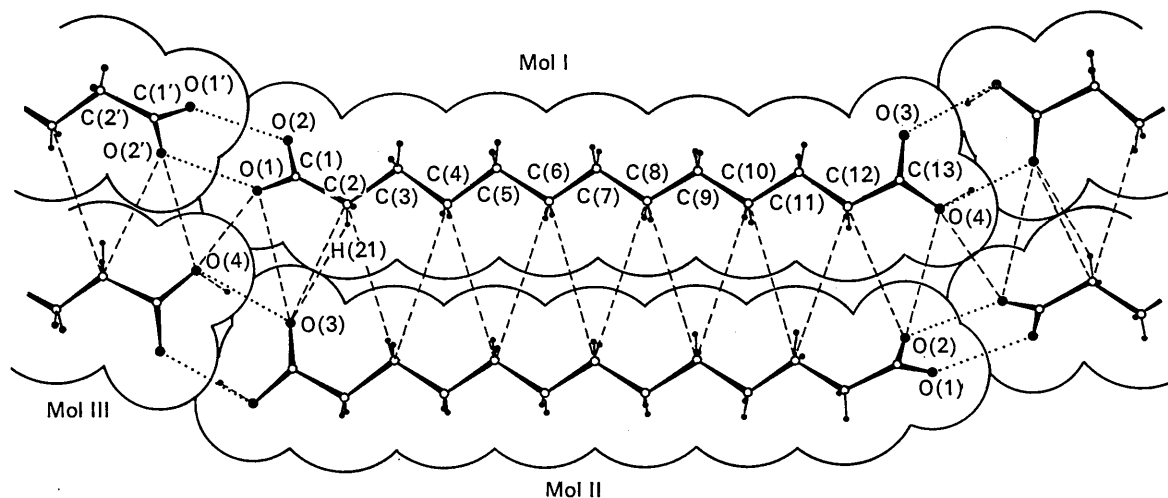


Fig. 4. Liaisons intramoléculaires dans un même feuillet.

Tableau 5. Distances C-C entre les molécules I et II de la Fig. 1

Diacide en C <sub>13</sub>			Diacide en C <sub>11</sub>			Diacide en C <sub>9</sub>			Diacide en C <sub>7</sub>		
Molécule I	Molécule II	C <sub>I</sub> -C <sub>II</sub> (Å)	Molécule I	Molécule II	C <sub>I</sub> -C <sub>II</sub> (Å)	Molécule I	Molécule II	C <sub>I</sub> -C <sub>II</sub> (Å)	Molécule I	Molécule II	C <sub>I</sub> -C <sub>II</sub> (Å)
C(2)	C(11)	4,11	C(2)	C(9)	4,19	C(2)	C(7)	4,16	C(2)	C(5)	≥ 4,20
C(4)	C(11)	≥ 4,20	C(4)	C(9)	≥ 4,20	C(4)	C(7)	≥ 4,20	C(4)	C(5)	≥ 4,20
C(4)	C(9)	4,13	C(4)	C(7)	4,15	C(4)	C(5)	4,17	C(4)	C(3)	4,17
C(6)	C(9)	4,18	C(6)	C(7)	≥ 4,20	C(6)	C(5)	4,18	C(6)	C(3)	4,12
C(6)	C(7)	4,15	C(6)	C(5)	4,18	C(6)	C(3)	4,18	C(6)	C(1)	> 4,20
C(8)	C(7)	4,16	C(8)	C(5)	4,17	C(8)	C(3)	4,13			
C(8)	C(5)	4,13	C(8)	C(3)	4,16	C(8)	C(1)	≥ 4,20			
C(10)	C(5)	4,14	C(10)	C(3)	4,05						
C(10)	C(3)	4,13	C(10)	C(1)	4,15						
C(12)	C(3)	4,06									
C(12)	C(1)	≥ 4,20									

Tableau 6. Distances intermoléculaires au niveau des groupements carboxyliques

Diacide en C <sub>13</sub>		Diacide en C <sub>11</sub>		Diacide en C <sub>9</sub>		Diacide en C <sub>7</sub>	
C(12) <sub>I</sub> -O(2) <sub>II</sub>	3,70 Å	C(10) <sub>I</sub> -O(2) <sub>II</sub>	3,70 Å	C(8) <sub>I</sub> -O(2) <sub>II</sub>	3,74 Å	C(6) <sub>I</sub> -O(2) <sub>II</sub>	3,71 Å
O(4) <sub>I</sub> -O(2) <sub>II</sub>	3,38	O(4) <sub>I</sub> -O(2) <sub>II</sub>	3,36	O(4) <sub>I</sub> -O(2) <sub>II</sub>	3,41	O(4) <sub>I</sub> -O(2) <sub>II</sub>	3,43
O(1) <sub>I</sub> -O(4) <sub>III</sub>	3,05	O(1) <sub>I</sub> -O(4) <sub>III</sub>	3,05	O(1) <sub>I</sub> -O(1) <sub>III</sub>	3,09	O(1) <sub>I</sub> -O(1) <sub>III</sub>	3,08
O(1) <sub>I</sub> -O(3) <sub>II</sub>	3,62	O(1) <sub>I</sub> -O(3) <sub>II</sub>	3,63	O(1) <sub>I</sub> -O(3) <sub>II</sub>	3,66	O(1) <sub>I</sub> -O(3) <sub>II</sub>	3,68
C(2) <sub>I</sub> -O(3) <sub>II</sub>	3,33	C(2) <sub>I</sub> -O(3) <sub>II</sub>	3,43	C(2) <sub>I</sub> -O(3) <sub>II</sub>	3,35	C(2) <sub>I</sub> -O(3) <sub>II</sub>	3,37
H(21) <sub>I</sub> -O(3) <sub>II</sub>	2,8	H(21) <sub>I</sub> -O(3) <sub>II</sub>	3,0	H(21) <sub>I</sub> -O(3) <sub>II</sub>	2,7	H(21) <sub>I</sub> -O(3) <sub>II</sub>	2,7

Tableau 7. Distances entre atomes d'hydrogène entre deux molécules de deux feuillets voisins

Valeur moyenne comprise entre 2,7 et 2,8 Å.  
H<sub>51</sub> : signifie 1er hydrogène lié au C(5).

	Diacide en C <sub>13</sub>	Diacide en C <sub>11</sub>	Diacide en C <sub>9</sub>	Diacide en C <sub>7</sub>
H(31) <sub>I</sub> -H(62) <sub>IV</sub>	2,7 Å	2,7 Å	2,9 Å	2,8 Å
H(41) <sub>I</sub> -H(72) <sub>IV</sub>	2,7			
H(41) <sub>I</sub> -H(82) <sub>IV</sub>		2,8	2,9	
H(51) <sub>I</sub> -H(72) <sub>IV</sub>	2,7	2,8	2,8	
H(51) <sub>I</sub> -H(82) <sub>IV</sub>	2,8	2,9		
H(51) <sub>I</sub> -H(92) <sub>IV</sub>	2,6	2,7		
H(61) <sub>I</sub> -H(92) <sub>IV</sub>	2,6	2,9		
H(61) <sub>I</sub> -H(102) <sub>IV</sub>	2,6	2,6		
H(71) <sub>I</sub> -H(102) <sub>IV</sub>		2,9		
H(81) <sub>I</sub> -H(102) <sub>IV</sub>	2,8	2,7		
H(81) <sub>I</sub> -H(112) <sub>IV</sub>	2,9			
H(81) <sub>I</sub> -H(122) <sub>IV</sub>	2,8			
H(91) <sub>I</sub> -H(112) <sub>IV</sub>	2,7			
H(91) <sub>I</sub> -H(122) <sub>IV</sub>				

sidérer comme des contacts de van der Waals (Tableau 6).

On notera tout particulièrement la distance très courte entre les deux oxygènes O(1)<sub>I</sub> et O(4)<sub>III</sub>.

*Liaisons entre deux feuillets - au niveau de la chaîne carbonée*

Dans cette direction les contacts entre atomes sont étroits: certaines distances H-H par exemple approchent de la somme des rayons de van der Waals (Tableau 7).

Les atomes d'hydrogène de deux molécules se placent de façon qu'un des atomes vienne dans le berceau formé par les trois autres de la molécule voisine. Cette disposition assure un assemblage compact au sens de Kitaigorodskij (1955) et constitue un empilement classique pour des composés à chaîne infinie.

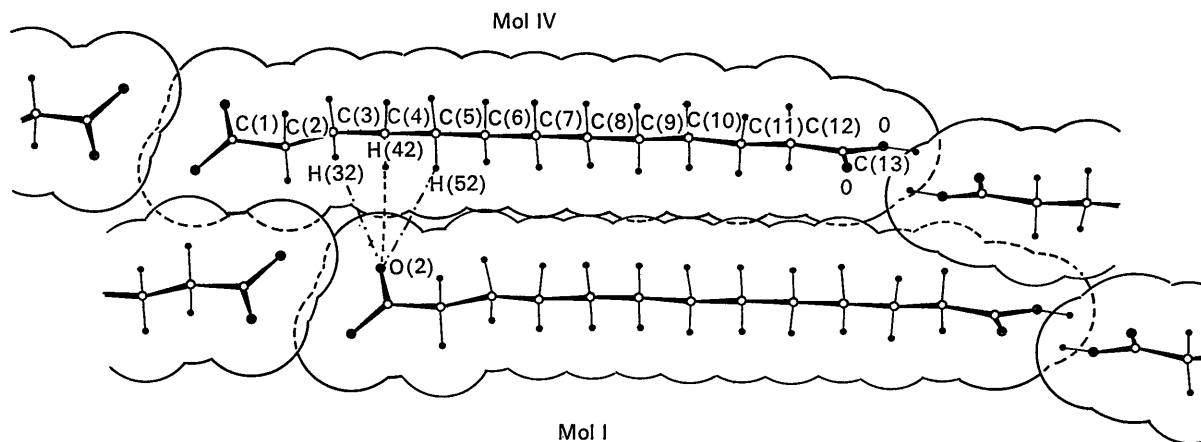


Fig. 5. Liaisons entre molécules de deux feuillets voisins.



– au niveau des 'têtes carboxyliques'

Les liaisons sont du même ordre de grandeur et assurent une cohésion comparable à celle du reste de la molécule.

Cependant on remarquera la position particulière de l'atome d'oxygène O(2) qui vient se placer, dans le berceau formé par trois atomes d'hydrogène (Fig. 5).

	C <sub>13</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>7</sub>	Moyenne
O(2) <sub>I</sub> –H(32) <sub>IV</sub>	3,0	2,9	2,8	3,0	2,9
O(2) <sub>I</sub> –H(42) <sub>IV</sub>	3,0	2,9	3,1	3,1	3,0
O(2) <sub>I</sub> –H(52) <sub>IV</sub>	3,0	3,0	3,0	2,9	3,0

### Conclusion

Dans le plan du feuillet la rigidité de l'assemblage est assurée par les contacts au niveau des têtes carboxyliques. Les atomes C et H des chaînes sont trop éloignés pour apporter une contribution appréciable à la cohésion de l'ensemble. Au contraire entre deux

feuillet les forces de van der Waals entre les atomes de la chaîne carbonée mobilisent une énergie importante et prennent une part prépondérante à la solidité de l'édifice cristallin.

Le coefficient de compacité de ces diacides, normal pour ce type d'assemblage, tend à augmenter à mesure que la chaîne s'allonge. Cet accroissement de *K* est en bon accord avec l'augmentation des points de fusion:

	C <sub>7</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>13</sub>
<i>K</i>	0,68	0,69	0,70	0,71
Point de fusion	105°	107°	111°	113°

### Références

- DUPRÉ LA TOUR, F. (1932). *C.r. Acad. Sci. Paris*, p. 622.  
 HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1966a). *Acta Cryst.* **21**, 29.  
 HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1966b). *Acta Cryst.* **21**, 965.  
 HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 289.  
 KITAIGORODSKIJ, A. I. (1955). *Organic Chemical Crystallography*.

*Acta Cryst.* (1968). B24, 494

## Structure du Nitrure de Calcium $\alpha$

PAR Y. LAURENT, J. LANG

*Laboratoire de Chimie Minérale C, Avenue du Général Leclerc, Rennes, France*

ET M. TH. LEBIHAN

*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, associé au C.N.R.S., 1, rue Victor Cousin, Paris 5e, France*

(Reçu le 19 juillet 1967)

Debye-Scherrer patterns show that  $\alpha$  calcium nitride is isotypic with magnesium phosphide, and is thus cubic with the anti- $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure. The unit-cell parameter is  $a = 11.473 \pm 0.001$  Å and the space group is *Ia3* (*T<sub>h</sub>*). The *R* value, calculated for all possible reflexions of the space group, is 0.06.

### Introduction

Le nitrure de calcium Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> se présente sous trois variétés allotropiques:

une variété pseudo-hexagonale,  $\beta$ , de densité voisine de 2,67, de couleur noire, préparée à basse température (Hartmann & Fröhlich, 1934; Franck, Bredig & Hoffmann, 1933; Aubry & Streiff, 1966), et encore assez mal définie,

une phase cubique,  $\alpha$ , la plus commune, de couleur brune, obtenue à des températures comprises entre 650° et 1050°C environ (von Stackelberg & Paulus, 1933; Moissan, 1898),

une phase de haute température, de couleur jaune,  $\gamma$ , signalée à diverses reprises (Moissan, 1898, 1899; Dutoit & Schnorff, 1928; von Antropoff & Falk, 1930; Juza, 1945), et enfin reconnue récemment (Laurent, 1964), mais dont la structure reste à préciser.

La structure cristalline de la phase cubique a été suggérée par von Stackelberg & Paulus (1933) qui pen-

saient pouvoir la considérer comme isotype de celle de Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub> en se basant sur les analogies, limitées d'ailleurs aux plus importantes parmi les premières raies, des spectres Debye-Scherrer. Les données fournies par ces auteurs pour le nitrure de calcium sont donc des plus succinctes, aussi nous a-t-il paru intéressant de reprendre l'étude complète de cette structure en admettant l'hypothèse de l'isotypie avec le phosphure de magnésium.

### Partie expérimentale

#### Préparation

Le nitrure de calcium est préparé par action directe de l'azote pur sur du calcium métallique à 850°C. Aucun des différents essais de préparation, effectués à des températures variables et avec des durées de chauffe différentes, ne nous a permis d'obtenir des monocristaux utilisables pour la diffraction des rayons X; c'est pourquoi toute notre étude a été effectuée à partir de spectres Debye-Scherrer obtenus, avec le rayonne-